

55

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-202762

(43)Date of publication of application : 23.07.1992

(51)Int.Cl. C23C 14/22
C23C 14/28

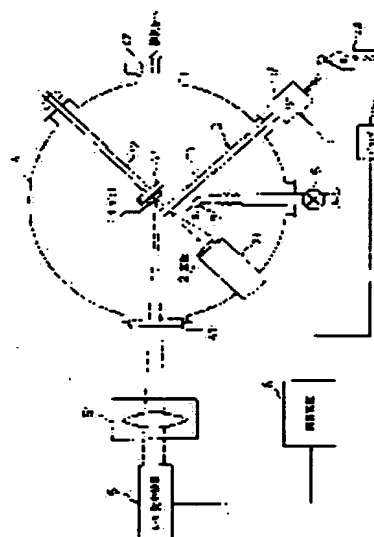
(21)Application number : 02-339163 (71)Applicant : HOYA CORP
MURAKAMI KOICHI
(22)Date of filing : 30.11.1990 (72)Inventor : YOMOYAMA KAZUHIKO
MURAKAMI KOICHI
ETATSU OSAMU
MASUDA KOZO

(54) METHOD AND DEVICE FOR FORMING THIN FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a good-quality thin film by removing the particulates having a specified flying velocity and selectively depositing the particulates of specified properties on a substrate when the thin film is formed by a pulse laser beam.

CONSTITUTION: A target 1 is irradiated with a pulse laser beam from a laser beam generator 5, and the particulates spattered therefrom are deposited on a substrate 2 to form a thin film. The flying velocity of the particulate varies with its properties, i.e., the diameter, crystallinity and whether the particulate is excited or not. The variations are utilized, and the particulates having a specified flying velocity are selectively deposited on the substrate 2. Consequently, a high-density and good-quality thin film is obtained. The process is effectively utilized when the high-quality thin film of a high-temp. especially multiple oxide superconductor is formed.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision
of rejection][Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-202762

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)7月23日

C 23 C 14/22
14/289046-4K
9046-4K

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全8頁)

⑮ 発明の名称 薄膜形成方法及びその装置

⑯ 特 願 平2-339163

⑰ 出 願 平2(1990)11月30日

⑱ 発 明 者	四 方 山 和 彦	東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内
⑱ 発 明 者	村 上 浩 一	茨城県土浦市大字烏山530番地の434
⑱ 発 明 者	江 籠 修	茨城県つくば市吾妻1丁目1481番地の1 401棟-510号
⑱ 発 明 者	升 田 公 三	茨城県つくば市並木3丁目1番地 531棟
⑲ 出 願 人	ホーヤ株式会社	東京都新宿区中落合2丁目7番5号
⑲ 出 願 人	村 上 浩 一	茨城県土浦市大字烏山530番地の434
⑲ 代 理 人	弁理士 阿仁屋 節雄	外2名

明 細 書

1. 発明の名称

薄膜形成方法及びその装置

2. 特許請求の範囲

(1) パルス性のレーザ光を母材物質に照射して該母材物質の微粒子を飛散させてこの微粒子を基板に堆積させることにより薄膜を形成する薄膜形成方法において、

前記飛散微粒子のなかで属性の異なる微粒子の飛翔速度が互いに異なることを利用して特定の飛翔速度を有する微粒子が前記基板に到達しないようにして前記基板に特定の属性の微粒子を選択的に堆積させることを特徴とした薄膜形成方法。

(2) 請求項(1)に記載の薄膜形成方法において、飛散微粒子の飛翔速度の遅い微粒子を前記基板に到達しないようにして残りの微粒子を選択的に前記基板に堆積させることを特徴とした薄膜形成方法。

(3) 請求項(1)または(2)のいずれかに記載の薄膜形成方法において、

前記パルスレーザ光の照射により母材物質から飛散した微粒子のうち飛翔速度の早い微粒子が前記母材物質と基板との間の特定の地点を通過した後であって飛翔速度の遅い微粒子が該地点を通過する前の時点から該地点を通過しようとする微粒子の通路を遮断し、または、該地点を通過する微粒子の進行方向を変えることによって該微粒子が前記基板に到達しないようにし、前記基板に飛翔速度の早い微粒子を選択的に堆積させることを特徴とした薄膜形成方法。

(4) 請求項(3)に記載の薄膜形成方法において、

前記パルスレーザ光の照射により飛散した微粒子の一部にさらにレーザ光を照射することを特徴とした薄膜形成方法。

(5) 請求項(1)、(2)、(3)または(4)のいずれかに記載の薄膜形成方法において、

前記母材物質が酸化物超伝導体であることを特徴とした薄膜形成方法。

(6) 容器と、

この容器内に配置される母材物質と、

特開平4-202762 (2)

前記容器内において前記母材物質に対向して配置される基板と、

前記母材物質にパルスレーザ光を照射するパルスレーザ光発生手段と、

前記容器内において前記母材物質と基板との間に配置されて前記母材物質から基板に向かう微粒子を遮断または進行方向を変えるシャッター手段と、

前記パルスレーザ光発生手段及びシャッター手段を制御して、前記パルスレーザ光の発振後の所定時間経過後に前記シャッター手段を動作させるようにした制御手段とを有する薄膜形成装置。

(7) 請求項(6)に記載の薄膜形成装置において、

前記シャッター手段が前記母材物質から基板に向かう微粒子の通路に物体を介在させるか否かにより該通路を開閉するメカニカルシャッターであることを特徴とした薄膜形成装置。

(8) 請求項(6)に記載の薄膜形成装置において、

前記シャッター手段が前記母材物質から基板に向かう微粒子の通路に分子流を介在させるか否か

により該通路を進行する微粒子の進行方向を変える分子流シャッターであることを特徴とした薄膜形成装置。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、母材物質にパルス性のレーザ光を照射し、微粒子を飛散させて基板に堆積させる薄膜形成方法及びその装置にかかり、特に、高密度で良質の薄膜を得ることができ、例えば、多元系の高温酸化物超伝導体の高品質薄膜を形成する場合等に利用できるものに関する。

[従来の技術]

従来から、パルスレーザ光を母材物質に照射してアブレーションによる微粒子を基板に堆積する方法が知られている。この方法は、アブレーション粒子の一部が励起状態にあることから、エピタキシャル薄膜成長の促進がなされる得ると共に、多元系のストイキメトリー（完全な構成元素組成割合）が保持される得るので、この方法を用いて多元系の高温酸化物超伝導体の高品質薄膜を形成

する試み等がなされている。

[発明が解決しようとする課題]

しかしながら、上述の従来の方法で形成した薄膜は、当初期待された性能を必ずしも発揮できないものであることがわかった。

本発明者の究明によれば、この原因は、上述の従来の方法がレーザ光を母材に照射したときに飛散する微粒子を差別なく基板に堆積させる点にあるものと推察された。すなわち、この微粒子のなかには励起状態にあるもののほかに非励起状態のものが多く含まれていると共に、原子、分子サイズのもののほかに粒子径が約1000Å以上の大きな粒子が含まれている。これらの粒子のうち粒子径が1μm以上の大粒径の微粒子が励起状態の比較的小粒径の微粒子に混在して基板に堆積されることがエピタキシャル成長やストイキメトリー保持を阻害する大きな要因になっているものと推察された。そこで、飛散微粒子を詳細に調べた結果、粒径や結晶状態もしくは励起の有無等の属性が異なる粒子は、互いにその飛翔速度に有意な差

があることが解明された。

本発明は、この解明結果に基づいてなされたものであり、高密度で良質の薄膜を得ることができ、例えば、多元系の高温酸化物超伝導体の高品質薄膜を形成する場合等に利用できる薄膜形成方法及びその装置を提供することを目的としたものである。

[課題を解決するための手段]

本発明は、以下の各構成とすることにより上述の課題を解決している。

(1) パルス性のレーザ光を母材物質に照射して該母材物質の微粒子を飛散させてこの微粒子を基板に堆積させることにより薄膜を形成する薄膜形成方法において、

前記飛散微粒子のなかで属性の異なる微粒子の飛翔速度が互いに異なることを利用して特定の飛翔速度を有する微粒子を取り除いて前記基板に特定の属性の微粒子を選択的に堆積させることを特徴とした構成。

(2) 構成(1)に記載の薄膜形成方法において、

特開平4-202762 (3)

飛散微粒子の飛翔速度の遅い微粒子を取り除いた残りの微粒子を選択的に前記基板に堆積させることを特徴とした構成。

(3) 構成(1)または(2)のいずれかに記載の薄膜形成方法において、

前記パルスレーザ光の照射により母材物質から飛散した微粒子のうち飛翔速度の早い微粒子が前記母材物質と基板との間の特定の地点を通過した後であって飛翔速度の遅い微粒子が該地点を通過する前の時点から該地点を通過しようとする微粒子の通路を遮断し、または、該地点を通過する微粒子の進行方向を変えることによって該微粒子が前記基板に到達しないようにし、前記基板に飛翔速度の早い微粒子を選択的に堆積させることを特徴とした構成。

(4) 構成(3)に記載の薄膜形成方法において、

前記パルスレーザ光の照射により飛散した微粒子の一部にさらにレーザ光を照射することを特徴とした構成。

(5) 構成(1)、(2)、(3)または(4)のいずれか

より該通路を開閉するメカニカルシャッターであることを特徴とした構成。

(8) 構成(6)に記載の薄膜形成装置において、

前記シャッター手段が前記母材物質から基板に向かう微粒子の通路に分子流を介在させるか否かにより該通路を進行する微粒子の進行方向を変える分子流シャッターであることを特徴とした構成。
[作用]

上述の構成(1)によれば、属性の異なる微粒子の飛翔速度が互いに異なることを利用することで、特定の飛翔速度を有する微粒子を取り除くことができ、基板に特定の属性の微粒子を選択的に堆積させることができる。したがって、これによれば、特定の属性の微粒子のみを次々に堆積した薄膜が得られるから、この特定の属性を薄膜の種類に応じて適切なものに選定することで極めて均質で良質な薄膜を得ることができる。

また、構成(2)によれば、特に、良質な結晶性薄膜を得ることが可能となる。すなわち、飛翔速度の遅い微粒子は、一般に、大粒径で結晶性が悪

く、また、励起状態にないから、基板に堆積する

場合に、例えばエピタキシャル成長を行うことができない。したがって、このような大粒径の微粒子を取り除くことにより、比較的小粒径で結晶性が良く励起状態にある微粒子のみを基板に堆積させることが可能となる。

(6) 容器と、

この容器内に配置される母材物質と、

前記容器内において前記母材物質に対向して配置される基板と、

前記母材物質にパルスレーザ光を照射するパルスレーザ光発生手段と、

前記容器内において前記母材物質と基板との間に配置されて前記母材物質から基板に向かう微粒子を遮断しまたは進行方向を変えるシャッター手段と、

前記パルスレーザ光発生手段及びシャッター手段を制御して、前記パルスレーザ光の発振後の所定時間経過後に前記シャッター手段を動作させるようにした制御手段とを有する構成。

(7) 構成(6)に記載の薄膜形成装置において、

前記シャッター手段が前記母材物質から基板に向かう微粒子の通路に物体を介在させるか否かに

く、また、励起状態にないから、基板に堆積する場合に、例えばエピタキシャル成長を行うことができない。したがって、このような大粒径の微粒子を取り除くことにより、比較的小粒径で結晶性が良く励起状態にある微粒子のみを基板に堆積させることが可能となる。

構成(3)によれば、パルスレーザ光の照射から所定時間経過後に母材物質と基板との間の特定の地点の通路を遮断するという比較的簡単な方法によって飛翔速度の遅い微粒子を取り除いた微粒子のみを選択的に基板に堆積させることができる。

構成(4)によれば、レーザの照射によって微粒子を励起状態にすることができるから、基板に堆積する微粒子を多くを励起状態のものとすることができ、これにより、より高密度で平滑性にすぐれた薄膜を得ることを可能とする。

構成(5)によれば、表面モロロジーが良好で極めて平滑性にすぐれ、かつ、膜密度が極めて高く、臨界温度 T_c 、臨界電流 J_c 及び臨界磁場 H_c 等の超伝導性並びに電気特性が著しくすぐれた高温

酸化物超伝導体薄膜を得ることができる。

構成(6)、(7)及び(8)によれば、構成(1)～(5)の方法を実施できる装置が得られる。

[実施例]

第1実施例

第1図は本発明の第1実施例にかかる薄膜形成装置の構成を示す図、第2図は第1図の要部拡大図、第3図は母材物質から飛散する粒子数の経過時間に対する分布を示す図、第4図は分子流シャッターの動作説明図である。以下、これらの図面を参照しながら第1実施例にかかる薄膜形成方法及びその装置を詳述する。なお、この実施例は高温酸化物超伝導体薄膜を形成する場合の例である。

第1図及び第2図において、符号1はターゲット、符号2は基板、符号3は分子流シャッター、符号4は容器、符号5はレーザ光発生装置、符号6は制御装置である。

ターゲット1は母材物質たる酸化物超伝導体からなる板状体である。この酸化物超伝導体としては、本実施例では、 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$

管31の他端部を容器4の外で接続した高速バルブ32と、この高速バルブ32に接続された高圧酸素ポンプ33及び高速バルブ32を駆動するドライバ34とから構成されている。すなわち、高圧酸素ポンプ33に接続された高速バルブ(PSV)32を百数十 μsec の間だけ開いて該高速バルブ32に接続された導管31中にパルス性的高速分子流mを作り、この高速分子流mによって、導管31に形成された通過窓35a、35bを通過する微粒子の進行方向を百数十 μsec の間だけ変えるものである。なお、ターゲット1、分子流シャッター3の導管31及び基板2の距離関係は第2図に示されるようになっている。

容器4には、図中左方部に石英窓41が設けられており、容器4の外部に配置されたレーザ発振器5から射出されたアブレーション発生用のパルスレーザ光 L_1 を集光装置51を通じて容器4内のターゲット1に照射できるようになっている。

レーザ光発生装置5は、Nd:YAGレーザ発振器と波長変換器等を内蔵し、アブレーション発

生の組成のものを用いている。

このターゲット1は、容器4内において、ターゲット保持台11に固定されている。このターゲット保持台11は回転支柱12の先端に固定されている。そして、この回転支柱12は容器4の壁面部に回転自在に支持され、図示しない外部駆動装置によって回転駆動されるようになっている。

基板2は、MgOまたはSiからなる板状体であり、表面が平滑化されている。この基板2は、容器4内において、所定の間隔をおいてターゲット1に対向するように、基板保持装置21によって保持されている。この基板保持装置21は、容器4の壁面部に固定されていると共に、保持した基板2を所定温度に加熱する加熱装置を内蔵している。

分子流シャッター3は、高圧ガスを減圧雰囲気中に瞬間的に放出させることにより高速分子流を作り、この分子流の進行方向と略直交する方向に進行する粒子の進行方向を変えるもので、容器4内にその一端部が開口された導管31と、この導

生用のパルスレーザ光 L_1 （パルス幅：数nsec）として、Nd:YAGレーザの4次高調波（波長266nm）を射出する。

このレーザ光発生装置5、並びに、分子流シャッター3を駆動するドライバ33は、制御装置6によって制御される。この制御装置6は、レーザ光 L_1 を発生させた後、所定時間（数十ないし数百 μsec ）経過してから分子流シャッター3を動作させる制御を必要に応じて繰り返し行うものである。

なお、容器4には排気口42が設けられて図示しない排気系に接続できるようになっていると共に、ガスインレット7が設けられて所望のガス（この実施例では酸素ガス）を導入できるようになっている。

さて、上述の装置を用いて酸化物超伝導体薄膜を形成するには、ターゲット保持台11にターゲット1を保持し、容器4内を所定の雰囲気を設定すると共に、基板2を所定の温度に加熱し、しかる後、アブレーション発生用のパルスレーザ光 L_1

特開平4-202762 (5)

をターゲット1に照射し、この照射後所定時間経過後から所定時間分子流シャッター3を駆動させる。そして、このパルスレーザ光 L_1 の照射及び分子流シャッター3の駆動の動作を必要なだけ繰り返す。以下、この手順を詳述する。

まず、容器4内を排気後、ガスインレット7を通じて酸素を導入して酸素分圧が100mTorr程度になるようにする。同時に、基板2の温度を650℃に設定する。

次に、制御装置6を通じてレーザ光発生装置5からパルスレーザ光 L_1 を射出させ、ターゲット1に照射する。これにより、第2図に示されるように、ターゲット1からアブレーション微粒子Rが飛散する。

第3図はターゲット1にパルスレーザ光 L_1 を照射した後にターゲット1から飛散して分子流シャッター3の前側窓35aを通過する粒子数の時間に対する分布を示したもので、飛行時間型測定法によって調べたものである。なお、図の縦軸が粒子数(相対値)、横軸が経過時間(μsec)

である。また、ここにおける飛行時間型測定法とは、ターゲットから所定距離離れた地点をターゲット表面と平行な方向に通過させるレーザ光の減衰量がターゲットから飛散する微粒子の数に依存することを利用してこの減衰量の時間的変化を観測することによりこの地点を通過する粒子数の時間的変化を求めるものである。この図から明らかに、飛散粒子Rは、飛翔速度の異なる4つの粒子群 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 から構成されている。これら粒子群の属性及び平均飛翔速度は以下の通りであった。

R_1 : 発光微量粒子群

平均速度: $5 \times 10^6 \text{ cm/s}$

R_2 : 発光主粒子群

平均速度: $0.6 \sim 2 \times 10^6 \text{ cm/s}$

R_3 : 非発光主粒子群

平均速度: $2 \times 10^5 \text{ cm/s}$

R_4 : 非発光大粒子群

平均速度: $2 \times 10^4 \text{ cm/s}$

この実施例では、上述の飛翔速度の異なる4つ

の粒子群 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 のうち R_4 のみを除去する。ここで、 R_4 の飛翔速度とターゲット1から分子流シャッター3までの距離を考慮にいと、 R_4 の粒子が分子流シャッター3に達するのはアブレーションレーザ L_1 を照射してから、7~8 μsec 経過した後である。したがって、アブレーションレーザ L_1 を照射してから、7~8 μsec 経過する少し前に分子流シャッター3を動作させる。第4図は分子流シャッター3の動作説明図である。第4図に示されるように、この分子流シャッター3は動作立ち上がりに約1 μsec 要し、約150 μsec の間動作して該シャッター3の通過孔35a、35bを通過する粒子 R_4 の進行方向を変えて該粒子 R_4 が基板2上に達しないようにする。

第5図は、こうして形成した超伝導体薄膜と、他の条件のもとで形成した超伝導体薄膜との超伝導特性の測定結果を比較して示したものである。図において、縦軸が抵抗率(単位: $10^{-3} \Omega\text{cm}$)、横軸が温度(単位: K)である。また、図におけ

る曲線(a)が分子流シャッター3を全く動作させず、粒子群 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 の全てを差別なく基板2に堆積させた従来の場合、曲線(b)が粒子群 R_4 の後半の略半分を除去した場合、曲線(c)が粒子群 R_4 全部を除去した上述の実施例による場合、曲線(d)が R_1 、 R_2 、 R_3 を除去し、 R_4 のみを堆積させた場合の特性である。

第5図の結果から明らかなように、粒子群 R_4 を全て除去するようにした上述の実施例の場合が著しく超伝導特性にすぐれていることがわかる。また、従来の方法によって形成した超伝導体薄膜(第5図(a)の特性を示す薄膜)と本実施例の方法によって形成した超伝導体薄膜(第5図(c)の特性を示す薄膜)とをSEM(走査型電子顕微鏡)で観察したところ、従来の方法で形成した薄膜には、 $30 \times 25 \mu\text{m}^2$ の面積の領域内の表面に1 μm 以上の大粒径の粒子が 10^2 のオーダーで存在していたが、本実施例の方法で形成した薄膜にはそのような大粒径の粒子は全く存在しないことが確認できた。

特開平4-202762(6)

また、第2図に点線矢印 L_2 で示されるように、ターゲット1の表面に平行に第2レーザ L_2 を、アブレーションレーザ L_1 の照射後50〜600nsecの時間遅れをつけて照射したところ、得られた超伝導体薄膜の表面平滑性がさらに向上できることが確認された。これは、第2レーザ L_2 の照射により、上述の粒子群 R_3 中に含まれるクラスター粒子が励起・分解されてより緻密な膜形成が行われるためであると考えられる。なお、第2レーザ L_2 としてはNd:YAGレーザの基本波(波長: 1.06 μ m、パルス幅15nsec)を用いた。

なお、この実施例によれば、従来の蒸着法と異なり、アブレーション用レーザ光のターゲットに対する照射場所を変えるだけで連続して大量の微粒子を飛散させ続けることができるから、基板保持台にあらかじめ多数の基板を保持して交換できるようにしておくだけで、多数の薄膜を連続して形成させることができるという利点もある。

第2実施例

この実施例によっても上述の第1実施例とほぼ同様の作用効果を得ることができた。また、第1実施例と同様に第2レーザ L_2 を照射することにより、表面平滑性の向上を図ることもできた。

なお、上述の各実施例では、アブレーション用レーザ L_1 としてNd:YAGレーザの4次高調波を用いた例を掲げたが、これは、例えば、Nd:YAGレーザの2次高調波その他の高調波あるいは基本波であっても良く、また、類似の他のレーザであっても良い。例えば、エキシマレーザ、気体レーザ、YAGレーザ以外の固体レーザ、半導体レーザ等のパルス性レーザ光が得られ、かつ、このパルスレーザ光の照射により母材物質から属性の異なる粒子を飛散させることができるレーザであれば良い。ただし、その場合、ターゲットから飛散する微粒子の状態が上記各実施例の場合と多少異なるので、シャッターの動作タイミング等をそれに応じて変えることは勿論である。

また、上述の各実施例では酸化物超伝導体薄膜を形成する場合の例を掲げたが、本発明は、これ

第6図は本発明の第2実施例にかかる薄膜形成装置の要部を示す図である。以下、第6図を参照しながら第2実施例を説明する。なお、この実施例は上述の第1実施例における分子流シャッター3のかわりにメカニカルシャッター300を用いたほかの構成は第1実施例と同じであるので、同一部分には同一の符号を付してその説明を省略し、以下ではこの実施例に特有の点のみを説明する。

この実施例では、メカニカルシャッター300をターゲット1から距離約100mmの位置に配置したものである。このメカニカルシャッター300としては、例えば、周知の高速写真用のシャッターや回転円板シャッター等を用いることができるが、要するに、ターゲット1と基板2とを結ぶ通路に物体を介在させるか否かにより該通路を所定のタイミングで所定の間だけ開閉することができるものであれば良い。このメカニカルシャッター300は、アブレーション用レーザ L_1 の照射から約0.5msec後に動作させることにより上述の粒子群 R_4 を除去することができる。

に限らず、例えば、TiN、TiO₂等のチタン化合物、BN等のボロン化合物、Al₂O₃等のアルミ化合物またはSi₃N₄、SiO₂等のシリコン化合物等の高融点物質の薄膜、あるいは、ZnS、ZnSe、PbF₂、Na₃AlF₆、HgCdTe、CdTeまたはCdS等の他の薄膜の形成にも適用できる。

[発明の効果]

以上、詳述したように、本発明は、パルスレーザ光を照射したときに飛散する微粒子のなかで属性の異なる微粒子の飛翔速度が互いに異なることを利用して特定の属性の微粒子のみを基板に堆積させるようにしたことにより、高密度で良質の薄膜を形成することを可能にしたものである。

4. 図面の簡単な説明

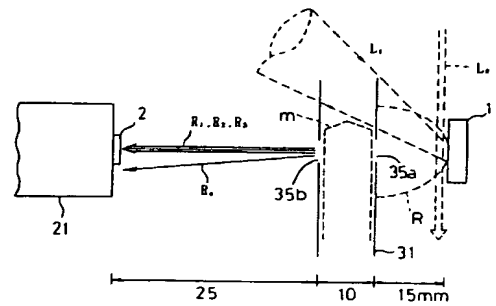
第1図は本発明の第1実施例にかかる薄膜形成装置の構成を示す図、第2図は第1図の要部拡大図、第3図は母材物質から飛散する粒子数の経過時間に対する変化を示す図、第4図は分子流シャッターの動作説明図、第5図は超伝導特性の測定

特開平4-202762 (7)

結果を示す図、第6図は本発明の第2実施例にかかる薄膜形成装置の要部を示す図である。

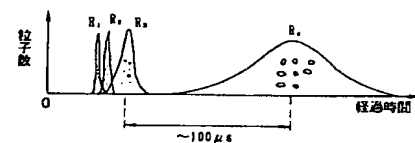
1…ターゲット、2…基板、3…分子流シャッター、4…容器、5…レーザ光発生装置、6…制御装置。

出願人 ホーヤ株式会社（ほか1名）



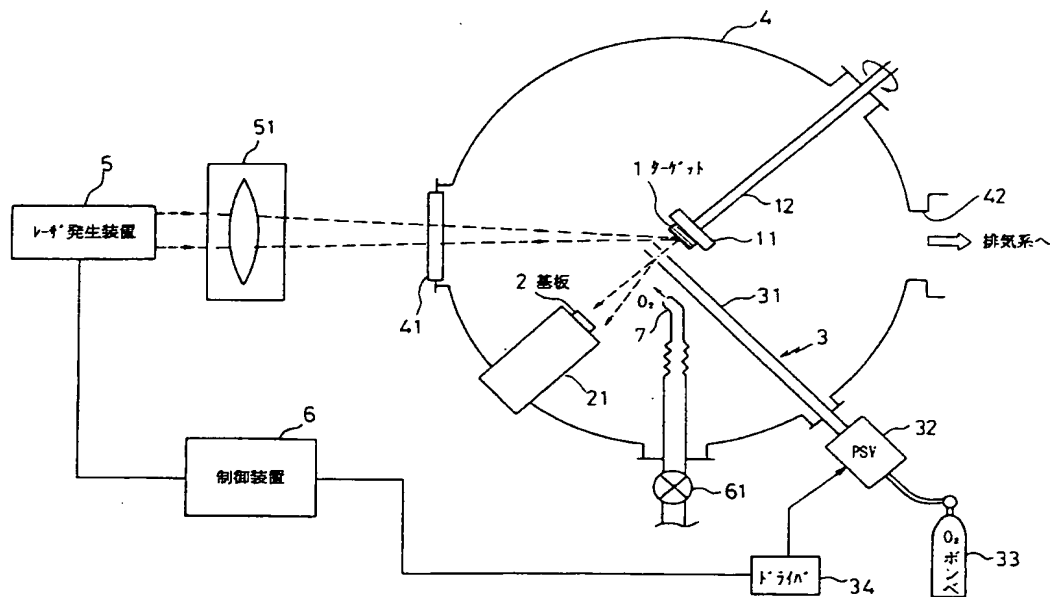
第1図の要部拡大図

第2図



母材物質から飛散する粒子数の経過時間に対する変化を示す図

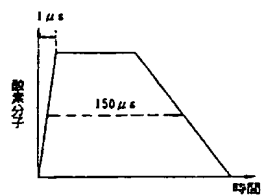
第3図



第1実施例の薄膜形成装置の全体構成を示す図

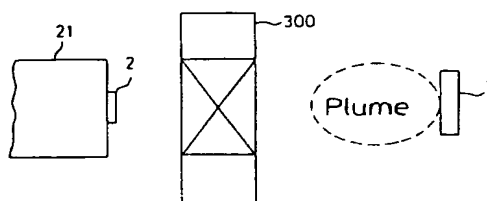
第1図

特開平 4-202762 (8)



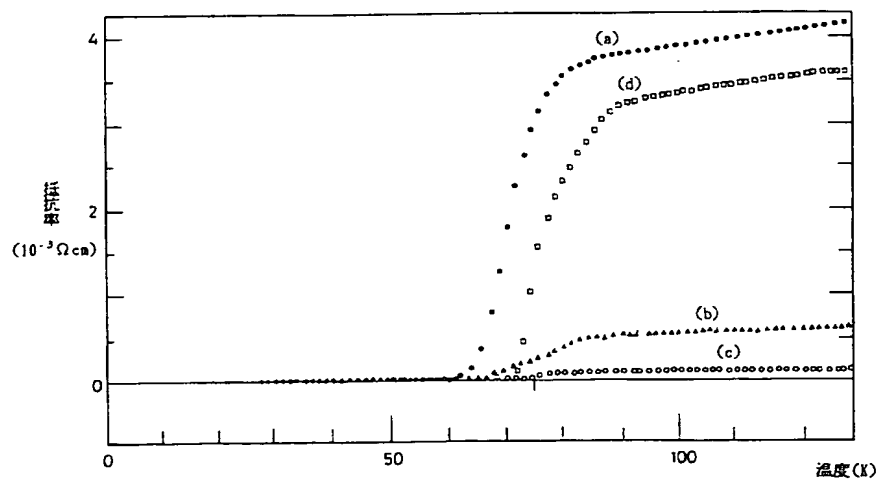
分子流バルブの動作説明図

第 4 図



第2実施例の薄膜形成装置の要部を示す図

第 6 図



超伝導特性の測定結果を示す図

第 5 図